

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) XXIX

1987

№ 9

УДК 541.64 : 547.538.141

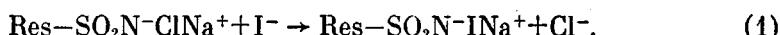
## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА И ДИВИНИЛБЕНЗОЛА, СОДЕРЖАЩИХ N-МОНОИОДСУЛЬФОНАМИДНЫЕ ГРУППЫ

Богочек Р., Коциолек-Балявейдер Э.

N-монохлор- и N,N'-дихлорсульфонамидные производные линейного ПС были синтезированы Накамурой [1]. Эмерсон и сотр. получили также производные сшитого дивинилбензолом (ДВБ) ПС [2]. Известны бактерицидные и дезинфекционные свойства этих нерастворимых в воде полимеров.

В литературе до сих пор не упоминались сшитые сополимеры стирола и ДВБ, содержащие бром- и иодсульфонамидные функциональные группы.

Цель настоящей работы — получить сополимеры стирола и ДВБ (I), содержащие N-моноиодсульфонамидные группы (СИС) химической модификации сополимеров I с N-монохлорсульфонамидными группами (СХС) по следующей реакции:



где Res — макропористый сополимер стирол — ДВБ.

В закрытый сосуд помещали 5 г СХС, который представлял собой макропористый сополимер стирола с 20% ДВБ, содержащий 2,7 ммоль/г  $\text{SO}_2\text{NClNa}$ -групп (влажность 13%) [3] и при  $-5 - +25^\circ$  смешивали ее в течение 24 ч с 0,01–1 н. водным раствором иода щелочного или щелочно-земельного металла (мольное соотношение  $\text{SO}_2\text{NClNa}$  : иодид = 1 : 1,2–1 : 5,0). По завершении реакций определяли состав среды потенциометрическим, аргентометрическим и иодометрическим титрованием, затем отделяли полимер, промывали его водой и сушили при комнатной температуре. Такой же метод применяли во время кинетических исследований, проводя параллельно анализ образцов полимеров и определяя состав реакционной среды. Изучая влияние pH на протекание синтеза СИС, проводили аналогичные испытания, добавляя к смеси 30 мл ледяной уксусной кислоты или 25 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .

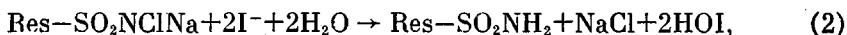
Содержание азота, хлора и иодида в исследуемых сополимерах находили методом элементного анализа. Количество активного иода в СИС определяли следующим образом: навеску 0,5 г смолы помещали в 25 мл 3 н. раствора соляной кислоты с добавкой 2 г КІ, затем титровали выделенный через 24 ч иод 0,1 н.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

Стабильность воздушно-сухой СИС изучали в процессе хранения сополимера при комнатной температуре в течение 50 сут в закрытом оранжевом бюксе, а также при  $105^\circ$  в течение 1–24 ч.

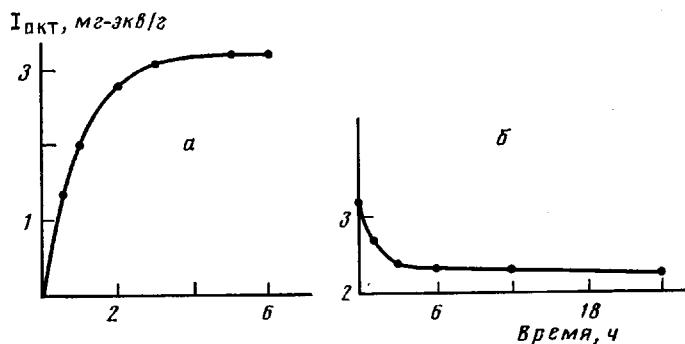
Стабильность СИС в водной среде испытывали, помещая образцы на 20 сут в  $\text{H}_2\text{O}$ , 1 н.  $\text{NaOH}$  и 1 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Иодирующие свойства СИС исследовали посредством контакта образца сополимера (1 г) с 0,1 н. водным раствором фенола (30 мл) при комнатной температуре в течение 24 ч.

При проведении синтеза СИС было установлено, что реакция (1) сопровождается другой реакцией



которая протекает менее интенсивно по сравнению с основной реакцией (1), вызывает понижение ее эффективности и препятствует получению сополимера с однородными N-моноиодсульфонамидными функциональными группами. В поисках благоприятных условий реакции (1) и замедления процесса (2) было обнаружено, что синтез СИС осуществляется наиболее благоприятно при пониженной до 0° температуре, при мольном соотношении, незначительно превышающем стехиометрическую величину, и при концентрации иодидов в растворе ~0,1 моль/л (таблица). На рисунке, а показано изменение степени превращения в случае реакции,



Иодирование СХС 0,1 н. раствором NaI при -5 – +5° (а) и деиодирование СИС при 105° (б)

проводимой в этих же условиях. Полученный таким образом СИС содержал ~90 мол. % (1,6 ммоль/г)  $-\text{SO}_2\text{NINa}$ -групп и 10 мол. %  $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ -групп.

С целью получения продукта, содержащего исключительно N-моноиодсульфонамидные группы, сополимер с 10 мол. % функциональных групп  $-\text{SO}_2\text{NH}_2$  хлорировали раствором NaOCl для превращения их в N-монохлорсульфонамидные группы, после чего проводили реакцию с 0,1 н. раствором NaI. Это добавочное хлорирование и иодирование не оказалось влияния на увеличение соотношения групп  $-\text{SO}_2\text{NINa}$  и  $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ : хотя удалось количественно хлорировать сульфонамидные группы; их последующее иодирование протекало неэффективно и не привело к изменению состава функциональных групп.

Попытка синтеза СИС с добавлением уксусной кислоты или соды показала, что он протекает лучше всего при pH 6–8. В случае 6>pH>8 образование СИС сопровождалось повышением доли реакции (2).

#### Синтез N-моноиодсульфонамидной смолы (СИС) \*

| Мольное соотношение<br>$-\text{SO}_2\text{NINa} : \text{NaI}$ | Концентрация раствора<br>NaI, моль/л | Температура, °C | Содержание активного иода в СИС, мг-экв/г |             |
|---|--------------------------------------|-----------------|---|-------------|
|   |                                      |                 | реакция (1)                               | реакция (2) |
| 1:5   | 1                                    | 25              | 1,80                                      | 1,75        |
| 1:2   | 1                                    | 20              | 2,31                                      | 1,27        |
| 1:2   | 0,1                                  | 20              | 2,42                                      | 1,05        |
| 1:2   | 0,1                                  | 5÷10            | 2,90                                      | 0,60        |
| 1:1,2   | 0,1                                  | -5÷5            | 3,22                                      | 0,38        |
| 1:2   | 0,01                                 | 20              | 2,55                                      | 0,97        |
| 1:1,2   | 0,01                                 | -5÷5            | 2,65                                      | 0,82        |

\* Реакция N-монохлорсульфонамидной смолы (СХС) с водными растворами NaI продолжительностью 24 ч.

Результаты исследований, полученные при синтезе СИС, показали большое сродство N-монохлорсульфонамидных групп по отношению к ионам I<sup>-</sup> в нейтральной среде. С целью определения минимальной концентрации иодидов, необходимой для проведения реакции (1), СХС смешивали с 0,1 н. раствором NaI в мольном соотношении ниже стехиометрического, т. е. 1:0,5—1:0,9. Через 24 ч в растворе не обнаружили присутствия ионов I<sup>-</sup>, что свидетельствует о пригодности СХС для сорбции этих ионов из разбавленных растворов.

Полученный СИС представляет собой светло-оранжевые матовые гранулы с легким аптечным запахом. Воздушно-сухой сополимер содержал 20,6% влаги, 1,6 ммоль/г полного иода, 3,2 мг-экв/г активного иода, а также 1,8 мг-атом азота, т. е. содержал 1,6 ммоль/г —SO<sub>2</sub>NINa-групп и 0,2 ммоль/г —SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>-групп.

В сухом состоянии при комнатной температуре через 1 мес потеря активного иода в СИС составляет 5%, а через 50 сут — 9%.

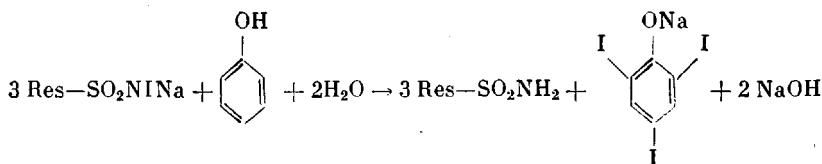
Во время исследований этого сополимера при 105° было установлено, что через 24 ч он содержал еще более 2,0 мг-экв/г активного иода (рисунок 6).

При супензировании СИС в водных растворах через 1 сут самое быстрое разложение наблюдается в среде 1 н. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, где потеря активного иода составляет 15% его исходного содержания. В среде H<sub>2</sub>O и 1 н. NaOH она равна соответственно 10 и 8%. Через 20 сут понижение активности СИС независимо от характера среды составляло ~50% от первоначальной величины. В среде 1 н. NaOH, кроме того, протекал незначительный гидролиз функциональных групп смолы



Через 20 сут СИС, супензированный в 1 н. растворе NaOH, содержал 0,4 ммоль/г групп —SO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

При смешивании СИС с фенолами обнаружились сильные иодирующие свойства этих сополимеров, уже через несколько минут наблюдалось протекание реакции иодирования, что сопровождалось ростом щелочности раствора до pH ~9 и изменением окраски гранул сополимера от светло-оранжевой до кремовой. Проведенный через 1 сут анализ показал, что сополимер полностью потерял активный иод, а в растворе произошло количественное образование 2,4,6-триiodфенола (т. пл. 156–158°)



В проведенных исследованиях N-моноиодсульфонамидные группы, содержащиеся в СИС, после потери активного иода превращаются в сульфонамидные, что подтверждено ИК-спектрами, а также элементным анализом. С целью повторного введения в сополимер этих функциональных групп сульфонамидную смолу следует сначала превратить в СХС, а затем воздействовать на нее растворами иодидов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Nakamura Y. J. // Chem. Soc. Japan. Ind. Chem. Sect. 1954. V. 57. P. 818.
2. Emerson D. W., Shea D. T., Sorensen E. M. // Ind. Engng Chem. Prod. Res. Dev. 1978. V. 17. № 3. P. 269.
3. Богочек Р., Коциолек-Балявейдер Э. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 11.

Институт технологии химической  
и пищевой промышленности  
Экономической академии им. Оскара Ланге во Вроцлаве,  
Польша

Поступила в редакцию  
17.VIII.1986